

setzt sind. Durch Ausäthern wurden 0.6 g rohes *p,p'*-Ditolyl-äthan erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol von sehr geringen Mengen Azobenzol getrennt wurde. Glänzende weiße Blättchen. Schmp. 82° Misch-Schmelzpunkt mit *p,p'*-Ditolyl-äthan aus *p*-Xylol und Kaliumpersulfat<sup>7)</sup> zeigte keine Depression.

0.0952 g Sbst.: 0.3188 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.37, H 8.63. Gef. C 91.36, H 8.62.

Das alkalisch gemachte Kondenswasser ergab beim Destillieren 1.5 l Flüssigkeit, aus der das Anilin durch Aussalzen, Ausäthern (2.65 g) als Chlorhydrat gewonnen wurde. Gesamtausbeute an Anilinchlorhydrat aus 1 und 2 3.7 g. Der Rückstand der Vakuum-Destillation verhält sich wie oben angegeben.

### 227. Hans Schmidt: Über aromatische Arsen-Antimon-Verbindungen, I.: Phenylen-arsinsäure-stibinsäuren.

[Aus d. Wissensch. Laborat. d. Chem. Fabrik v. Heyden A.-G.]

(Eingegangen am 13. Mai 1924.)

Mit der Diazo-Synthese kann man sowohl den Arsinsäure-Rest, wie Bart<sup>1)</sup> und ich<sup>2)</sup> gefunden haben, als auch den Antimonsäure-Rest, wie ich gefunden habe<sup>3)</sup>, in aromatische Verbindungen einführen. Indem ich nun Antimonoxyd auf diazotierte Amino-phenylarsinsäuren einwirken ließ — (oder auch umgekehrt: Arsenit auf diazotierte Amino-phenylstibinsäure) — konnte ich Phenylen-arsinsäure-stibinsäuren (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsO<sub>2</sub>.SbO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> herstellen. Die Umsetzung der Diazo-phenylarsinsäure mit Antimonoxyd, die auch in neutraler und schwach saurer Lösung erfolgt, gibt die beste Ausbeute, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist<sup>4)</sup>.

Im Folgenden beschreibe ich zwei der neuen Arsinsäure-stibinsäuren: I. Phenylen-1-arsinsäure-4-stibinsäure, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(1).AsO<sub>2</sub>(4).SbO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) + 4H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>, gewonnen aus diazotierter *p*-Amino-phenylarsinsäure und Antimonoxyd; II. 4-Oxy-phenylen-1-arsinsäure-3-stibinsäure, [(4).OH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(1).AsO<sub>2</sub>(3).SbO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) + 3H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>, gewonnen aus diazotierter *m*-Amino-*p*-oxyphenylarsinsäure und Antimonoxyd.

Von besonderem Interesse ist bei diesen Verbindungen ihr Verhalten gegen Alkalien. Als auffällige Erscheinung machte sich sogleich bemerkbar, daß sie sich in Alkalien nicht wie die Arsinsäuren und Stibinsäuren sofort auflösen, sondern daß dieser Vorgang bei ihnen eine gewisse Zeit braucht. Die Versuche ergaben als Grund dieser verzögerten Löslichkeit, daß in den festen Substanzen offenbar hochmolekulare, kolloide

<sup>1)</sup> C. Moritz und R. Wolfenstein, B. 32, 2531 [1899].

<sup>2)</sup> A. 429 55 [1922], siehe dort auch die Patentliteratur.

<sup>3)</sup> A. 421, 159 [1920], siehe dort auch die Patentliteratur. <sup>4)</sup> A. 421, 174 [1920].

<sup>4)</sup> Das gilt zunächst für die *p*-Diazo-phenylarsinsäure, aber nicht durchweg für substituierte Diazo-arylararsinsäuren. Diazotierte *p*-Amino-*m*-nitro-phenylarsinsäure bildet auch in schwach saurer Lösung mit Antimonoxyd gut die 3-Nitro-phenylen-1-arsinsäure-4-stibinsäure, die ich hier nicht näher beschreibe; vergl. das D.R.P. 296 940 der Chem. Fabrik v. Heyden. Auf das Theoretische beabsichtige ich in anderem Zusammenhang einzugehen. Auch mit arseniger Säure reagieren Diazo-arylararsinsäuren nach inzwischen erschienener Literatur am besten in alkalischer Lösung unter Bildung der entsprechenden Diarsinsäuren; vergl. H. Lieb, B. 54, 1511 [1921], besonders die Beobachtungen bei der Darstellung der *m*-Phenylendiarsinsäure; ferner H. Bart, A. 429, 65 und 89 [1922].

Gebilde vorliegen, die durch Alkalien erst aufgespalten werden müssen, ehe sie aufgelöst werden können. Die Geschwindigkeit der Aufspaltung variiert sehr deutlich mit der Konzentration der OH-Ionen, dem verwendeten Alkali (KOH, NaOH, LiOH), der Temperatur und schließlich mit dem Alter der ausgefällten Substanz. Löst man *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure in stark verdünnter Natronlauge, titriert das verwendete Alkali zurück, läßt zur »Rückpolymerisation« stehen und gibt dann wieder Alkali hinzu, so zeigt sich bei dieser Versuchsanordnung deutlich das Phänomen der langsamen Neutralisation, das ich an den Aryl-stibinsäuren beschrieben habe<sup>5)</sup>. Bestimmte Schlüsse auf den Grad der Polymerisation wie bei den Aryl-stibinsäuren können jedoch hier nicht gezogen werden.

Wie die Stibinsäuren geben auch die Arsinsäure-stibinsäuren in salzsaurer Lösung mit vielen Ammoniumbasen Niederschläge von Doppelverbindungen. Näher untersucht habe ich die aus *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure mit Ammoniak in salzsaurer Lösung erhaltene Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsO}_3\text{H}_2)(\text{SbCl}_2\text{OH})]_3(\text{NH}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung entspricht nicht der des Ammonium-phenyl-chlor-antimonats,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2)\text{NH}_4$ , sondern weicht davon ab, wie ich das auch schon bei der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{Cl})(\text{SbCl}_4))_2, \text{NH}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  gefunden hatte<sup>6)</sup>.

Mit Pyridin in salzsaurer Lösung werden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Doppelsalze gebildet<sup>7)</sup>, von denen ich eines näher beschreibe, das die Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsO}_3\text{H}_2)(\text{SbCl}_4)]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3, 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  hat.

Für die Anregung zur Darstellung der Arsinsäure-stibinsäuren bin ich Hrn. Dr. Philipp zu Dank verpflichtet<sup>8)</sup>.

Für chemotherapeutische Versuche war es von Interesse, Verbindungen zu haben, in denen der Arsinsäure- und der Stibinsäure-Rest als Substituenten des gleichen Benzolkerns fest verbunden sind. Das ist bei den anderen, inzwischen bekannt gewordenen Arsen-antimon-verbindungen, den Arseno-stibio-verbindungen,  $\text{Ar}.\text{As}=\text{Sb}.\text{Ar}$ , nicht der Fall: Schon durch gelinde Oxydation können sie im Organismus in einen arsen-haltigen und einen antimon-haltigen Rest zerlegt werden, deren Distribution dann somit doch getrennt erfolgen könnte.

Die Produkte, welche aus den Arsinsäure-stibinsäuren durch die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel erhalten werden können, werde ich in einer folgenden Publikation beschreiben.

#### Beschreibung der Versuche.

*p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_4(1).\text{AsO}_2(4).\text{SbO}_2, \text{H}_2\text{O}), 4\text{H}_2\text{O}]_x$ .

21.7 g *p*-Amino-phenylarsinsäure werden in 100 ccm Wasser und 60 ccm 5-n. Salzsäure gelöst und diazotiert. Daneben hat man 34 g Brechweinstein in 200 ccm Wasser heiß gelöst. Diese Lösung kühlt man, um ein Auskrystallisieren zu verhindern, schnell durch Aufgießen auf

<sup>5)</sup> A. 421, 193 [1920].

<sup>6)</sup> A. 421, 211 [1920]. Für diese Formeln sei nähere komplexchemische Untersuchung vorbehalten.

<sup>7)</sup> Auch Antimonpentachlorid bildet mit Pyridin-Chlorhydrat verschiedene Doppelsalze: vergl. Rosenheim und Stellmann, B. 34, 3378 [1901]; Weinland und Schmid, Z. a. Ch. 44, 37 [1905]; Gutbier, Z. a. Ch. 128, 153 [1923].

<sup>8)</sup> Die ersten Versuche habe ich 1912 mit Hrn. Dr. Bußjäger ausgeführt.

Eis ab, gießt sie unter Rühren zu der Diazolösung und fügt unter fortgesetztem Rühren 120 ccm 5-n. Natronlauge hinzu (innere Eiskühlung). Sofort entwickelt sich reichlich Stickstoff aus der alkalischen Lösung, der Schaum setzt sich bald ab. Nach Beendigung der Umsetzung (kein Kuppeln mit R-Salz mehr) wird aus der hellrötlichen Lösung mit verd. Salzsäure die gebildete Verbindung als ein voluminöser Niederschlag ausgefällt und abgesaugt. Zur Befreiung von beigemengtem Antimonoxyd rührt man die feuchte Paste mit 200 ccm 5-n. Salzsäure an, saugt ab und wäscht mit der gleichen Säure solange, bis eine Probe des Filtrats, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff keine orangerote, sondern nur noch eine hellgelbe Fällung gibt<sup>9)</sup>.

Zur völligen Reinigung verwandelt man nun noch in das Pyridin-Doppelsalz<sup>10)</sup>: Die Paste wird mit 200 ccm Salzsäure (D. 1.19) angerührt, worin sie sich bei kurzem Stehen auflöst. Man behandelt mit Tierkohle, filtriert und rührt in eine gekühlte Mischung von 20 ccm Pyridin und 75 ccm Salzsäure (D. 1.19) ein. Das ausgefallte Doppelsalz wird beim Rühren und Kühlen evtl. Impfen rasch krystallinisch. Man isoliert durch Absaugen, zersetzt mit Wasser, saugt wiederum ab, löst in Natronlauge und fällt mit verd. Salzsäure die nunmehr reine Phenylen-arsinsäure-stibinsäure als dickflockigen Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und gründlich ausgewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, nochmals mit Wasser angerührt, gewaschen und schließlich, fein gepulvert, bis zur Konstanz an der Luft getrocknet.

Man erhält so 25 g<sup>11)</sup> eines farblosen Pulvers. Beim Erhitzen auf dem Platinblech glimmt die Substanz mit weißem Rauch und kakodyl-artigem Geruch ab. Sie löst sich nicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich ist sie in Alkalien und in konz. Salzsäure.

0,2462 g Sbst.<sup>12)</sup>: 11.45 ccm  $N_{10}$ -Jodtslg. und 0,0899 g  $As_2S_5$ . — 1,0032 g Sbst. verloren im evakuierten Exsiccator 0,1694 g.  
( $C_6H_{14}O_9SbAs_x$ ) (426,9).

Ber. Sb 28,53, As 17,56,  $H_2O$  (4 Mol.) 16,58. Gef. Sb 28,32, As 17,65,  $H_2O$  16,88.

Bei 150° verlor die Substanz langsam mehr Wasser. — Die obige, im Exsiccator entwässerte Substanzmenge nahm an der Luft 0,0726 g  $H_2O$  wieder auf.

Wurde die Stibinsäure nicht wie oben aus alkalischer Lösung durch Säure gefällt, sondern aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Ausfällen mit Wasser und Auswaschen isoliert, so hatte sie nach dem Befund der Analyse die Zusammensetzung [ $C_6H_4 \cdot AsO_2 \cdot SbO_2, H_2O$ ],  $3\frac{1}{2} H_2O$ .

Aus diazotierter *p*-Amino-phenyl-stibinsäure kann wie Hr. Dipl.-Ing. Friedr. Hoffmann im Organisch-chem. Institut d. Techn. Hochschule in Dresden näher untersucht hat, durch Umsetzung mit arseniger Säure in alkalischer Lösung die gleiche *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure gewonnen werden.

Das Verhalten gegen Alkalien wurde in zwei Versuchsanordnungen studiert.

<sup>9)</sup> Diese rührt von geringen Mengen in Lösung gegangener Arsinsäure-stibinsäure her, die mit Schwefelwasserstoff ein gelbes Sulfid gibt.

<sup>10)</sup> s. unten.

<sup>11)</sup> Bei den Reinigungsoperationen ist ein Teil der in fast theoretischer Ausbeute entstandenen Stibinsäure-arsinsäure mit in das Filtrat übergegangen.

<sup>12)</sup> Über die Aufschlußmethode siehe unten.

Versuchsreihe A. Die Phenylen-arsinsäure-stibinsäure löst sich in Alkalien auf, aber nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Schärfer noch als an der getrockneten Substanz läßt sich das an der flockigen Ausfällung sehen. Um die Erscheinung näher zu beobachten, stellte ich daher eine Suspension auf folgende Weise her: 4,4 g wurden in Natronlauge gelöst, mit verd. Salzsäure gefällt, die Fällung abgesaugt, gründlich ausgewaschen, sodann noch feucht mit 200 ccm Wasser und Glaskugeln 1—2 Stdn. geschüttelt und auf einen Gehalt von 2% eingestellt (5 ccm hinterließen beim Verdunsten 0,1 g). Diese Suspension wurde mit überschüssigem Alkali behandelt und beobachtet, wie lange Zeit bis zur Auflösung verstrich. Es wurden gebraucht für 5 ccm der 2-proz. Suspension:

Alter der Suspension	verw. Alkali ccm	Alkali	Temp. °	Zeit bis zur Lösung Min. Sek.
3 Tage	1	n-KOH	11	2 15
»	1	n-NaOH	11	2 55
»	1	n-LiOH	11	5 45
»	1	n-KOH	21	35
»	1	n-NaOH	21	50
»	1	n-LiOH	21	1 25
»	10	2 n-NaOH	11	1 40
»	1	<sup>n</sup> / <sub>10</sub> -NaOH	21	1 20
»	1	n-NH <sub>3</sub>	21	36

Eine zum Vergleich hergestellte Suspension von Phenyl-stibinsäure löste sich in allen Alkalien augenblicklich, ebenso Nitro-phenylstibinsäure. Die langsame Löslichkeit ist also nicht eine Eigentümlichkeit der Stibinsäuren, sondern der Arsinsäure-stibinsäuren.

Die Schnelligkeit der Auflösung ist nach der obigen Tabelle abhängig von der Temperatur, der Konzentration der OH-Ionen und von dem Kation (K beschleunigt mehr als Na, dieses mehr als Li)<sup>13</sup>). Die Auflösungsgeschwindigkeit ist außerdem noch abhängig von dem Alter der Suspension; das »Altern« kann durch Erwärmen beschleunigt werden.

Z. B. ergab Versuch 1 der obigen Tabelle bei sonst gleichen Bedingungen, wenn das Alter der Suspension variiert wurde:

Alter <sup>14</sup>	6 Stdn.	24 Stdn.	3 Tage	10 Tage	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stde. 100°
der Suspension:	1 Min. 5 Sek.	1 Min. 35 Sek.	2 Min. 15 Sek.	3 Min. 5 Sek.	4 Min. 30 Sek.
Lösungszeit:					

Versuchsreihe B: Löst man Phenylen-arsinsäure-stibinsäure in stark verdünnter Natronlauge auf (z. B. 0,5 g in 100 ccm Wasser und 30 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge unter Schütteln) und titriert dann die angewendete Lauge mit Mineralsäure zurück, so bleibt die Lösung klar; erst ein Überschuß an Mineralsäure fällt aus. Eine so hergestellte und durch Stehenlassen »rückpolymerisierte« Lösung<sup>15</sup>) zeigt nun das Phänomen der langsamen Neutralisation, das ich an den Aryl-stibinsäuren beobachtet habe<sup>16</sup>).

Für die Versuchsanordnung muß ich auf die früheren Angaben verweisen. Quantitativ waren die erhaltenen Daten nicht verwertbar, teils weil das verwendete Phenol-

<sup>13</sup>) Der lyotropen Reihe z. B. bei der Esterverseifung entsprechend. Hervorgehoben sei, daß es sich bei der früheren Beobachtung (B. 55, 697 [1922]) über das abweichende Verhalten der Lithionlauge bei der Depolymerisation der Arylstibinsäuren um einen scharfen Unterschied hinsichtlich des Endpunktes der Depolymerisation handelte. Bei dem obigen Versuch ist nur ein zeitlicher Unterschied in der Einwirkung der Alkalien, der Endpunkt ist der gleiche; vergl. Versuchsreihe B.

<sup>14</sup>) Vom Ausfällen an gerechnet. <sup>15</sup>) A. 421, 196 [1920]. <sup>16</sup>) A. 421, 193 [1920].

phthalein für den Arsinsäurerest nicht geeignet ist (sehr unscharfer Umschlag und zu hoher Endwert, ca. 26 ccm  $n_{10}$ -NaOH für 0,5 g), teils weil der Anfangswert (ca. 9–10 ccm für 0,5 g) durch die Komplexbildung zwischen Arsinsäure- und Stibigsäure-Rest beeinflusst wird.  $n_{10}$ -LiOH gab den gleichen Endwert wie KOH und NaOH, was nach B. 35, 697 [1922] bei der sauer substituierten Stibinsäure zu erwarten war.

Vor und nach der Depolymerisation durch Alkalien zeigte sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen Magnesiamixtur<sup>17)</sup>. Die Lösung der polymeren Substanz (nach Versuchsreihe B durch Auflösen in stark verdünnter Natronlauge, Rücktitration der verwendeten Natronlauge und Rückpolymerisation hergestellt) gibt mit diesem Reagens sofort eine Fällung. Ist dagegen durch Behandeln mit Alkalien Depolymerisation erfolgt, so bleibt die Lösung auf Zusatz von Magnesiamixtur klar, erst beim Erhitzen scheidet sich das Magnesiumsalz der Phenylen-arsinsäure-stibinsäure ab. Ein Natriumsalz läßt sich aus der Lösung in Natronlauge durch Alkohol ausfällen.

Bemerkt sei noch, daß die nach A in Suspension gebrachte und die nach B in Lösung gebrachte Substanz sich im anfänglichen Alkaliverbrauch (Anfangswert bei der Titration) verschieden verhalten, sie stellen offenbar verschiedene Komplexzustände der Phenylen-arsinsäure-stibinsäure dar.

Verbindung aus Phenylen-arsinsäure-stibinsäure und Ammoniumchlorid,  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}_{3/2}(\text{NH}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ .

*p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure löst sich in konz. Salzsäure auf. Kurzes Erwärmen beschleunigt die Auflösung. 20 g werden in 80 ccm Salzsäure (D. 1.19) gelöst, überschüssige salmiak-haltige Salzsäure<sup>18)</sup> zugegeben und in Eis gekühlt. Langsam erfüllt sich die Lösung mit einer voluminösen Masse feiner Kryställchen, die man absaugt und zur Entfernung der salmiak-haltigen Lauge mit konz. Salzsäure auswäscht. Da das Doppelsalz in konz. Salzsäure ziemlich löslich ist, beeinträchtigt diese für die Herstellung einer analytisch reinen Substanz notwendige Reinigung die Ausbeute stark. Man trocknet auf Ton an der Luft. Die Substanz ist im Schmelzpunktsrohr noch bei 250° unverändert.

0,2953 g Sbst.: 11,75 ccm  $n_{10}$ -Jodlsg. und 0,0935 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ . — 0,2900 g Sbst.<sup>19)</sup>: 0,2617 g AgCl. — 0,8046 g Sbst.<sup>20)</sup>: 11,4 ccm  $n_{10}$ -Schwefelsäure. — 0,6037 g Sbst. verloren im evakuierten Exsiccator 0,0432 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{As}_3\text{Sb}_3$  (1480,8).

Ber. Sb 24,67, As 15,19, Cl 21,55,  $\text{NH}_4$  2,43,  $\text{H}_2\text{O}$  (6 Mol.) 7,30.

Gef. » 24,23, » 15,30, » 22,32, » 2,55, » 7,16.

An der Luft zog die im evakuierten Exsiccator getrocknete Substanz 0,0394 g Wasser wieder an. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Wasser wird sie nur schwer zerlegt. Sie löst sich in überschüssiger verd. Natronlauge auf.

Verbindung aus Phenylen-arsinsäure-stibinsäure und Pyridin-Chlorhydrat,  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Sb}(\text{Cl}_4)_2\cdot(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3, 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ .

5 g Phenylen-arsinsäure-stibinsäure werden in 50 ccm Salzsäure (D. 1.19) gelöst und die Lösung allmählich unter Rühren in eine gekühlte Mischung aus 2 ccm Pyridin und 7,5 ccm Salzsäure (D. 1.19) eingerührt. Eine dichte Abscheidung setzt ein: man saugt nach einigem Stehen ab, wäscht mit Salzsäure der D. 1.17 aus und trocknet auf Ton an der Luft. Man erhält eine farblose, voluminöse Substanz, die bei 155° schmilzt.

<sup>17)</sup> Viele Arylarsinsäuren zeigen bekanntlich ein charakteristisches Verhalten gegen Magnesiamixtur: Eine Fällung tritt erst beim Kochen ein.

<sup>18)</sup> vergl. A. 421, 201 [1920]. <sup>19)</sup> Aufschluß mit Kalk.

<sup>20)</sup> Destillation mit Natronlauge.

0.2920 g Sbst.: 9.0 ccm  $n_{10}^2$ -Jodlsg. und 0.0724 g  $As_2S_5$ . — 0.3011 g Sbst.: 0.3733 g AgCl.  
— 0.4009 g Sbst.: 12.4 ccm N (26°, 738 mm). — 0.8005 g Sbst. verloren im evakuierten  
Exsiccator 0.0143 g.

$C_{27}H_{30}O_5N_3Cl_{11}As_2Sb_2, 1\frac{1}{3}H_2O$  (1300.1).

Ber. Sb 18.74, As 11.53, Cl 30.01, N 3.23,  $H_2O$  1.85.

Gef. » 18.77, » 11.98, » 30.67, » 3.48, » 1.79.

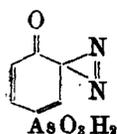
An der Luft zog die im Exsiccator entwässerte Substanzmenge 0.0130 g  $H_2O$  wieder  
an. Mit Wasser zerfällt das Doppelsalz. In Aceton oder Methylalkohol löst es sich  
mit geringer Trübung auf.

Fügt man umgekehrt Pyridin-Salzsäure zu der Lösung von überschüssiger Arsin-  
säure-stibinsäure in konz. Salzsäure, so erhält man eine ölige Fällung, die erst beim  
Stehen in Eis erstarrt und andere Eigenschaften hat. Über diese Verbindung soll noch  
im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Doppelsalze der Arylstibinchloride  
berichtet werden.

#### 4-Oxy-phenylen-1-arsinsäure-3-stibinsäure,

$\{[(4) \cdot OH \cdot C_6H_4(1) \cdot AsO_2(3) \cdot SbO_2, H_2O], 3H_2O\}_x$ .

23.3 g 3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure werden in 100 ccm  
Wasser und 80 ccm 5-n. Salzsäure gelöst und diazotiert. Alsbald kry-  
stallisiert die Diazoverbindung in Form eines gelben Diazophenols aus.



Das 1-Arsinsäure-3.4-diazophenol (1-Arsinsäure-  
3.4-chinon-3-diazid) läßt sich durch Absaugen und Waschen  
mit wenig Wasser isolieren. Man erhält eine sattgelbe Substanz,  
die man aus Wasser umkrystallisieren kann. Im Schmelzpunkts-  
rohr verpufft sie bei etwa 150°, auf dem Platinblech erhitzt, ver-  
pufft sie unter Erglimmen und Ausstoßen großer Rußflocken.

Unter dem Hammer verglimmt sie ohne Detonation.

0.2005 g Sbst. (Aufschluß mit  $HNO_3 + H_2SO_4$ ): 16.6 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat-Lösung.

$C_6H_5O_4N_2As$  (244). Ber. As 30.72. Gef. As 31.03.

Über die interessante Substanz<sup>21)</sup>, welche sich am Licht unter Stick-  
stoff-Entwicklung tiefrot färbt, soll noch näher berichtet werden.

Ohne Rücksicht auf die gelbe Ausscheidung fügt man eine wie oben  
(S. 1143) hergestellte Lösung von 34 g Brechweinstein hinzu und macht  
durch Zugabe von überschüssiger 5-n. Natronlauge (200 ccm) alkalisch. Die  
nun eintretende Umsetzung bietet ein anderes Bild dar als sonst die Um-  
setzungen von Diazoverbindungen mit Antimonoxyd. Der charakteristische  
voluminöse Schaum bildet sich überhaupt nicht. Nach einigen Sekunden  
steigen die ersten Gasblasen auf: die Stickstoff-Entwicklung dauert dann  
längere Zeit hindurch stetig fort. Wenn eine Probe nicht mehr mit alka-  
lischer Resorcin-Lösung kuppelt, fällt man durch Ansäuern die gebildete  
Arsinsäure-stibinsäure aus, saugt ab und wäscht aus. Die Reinigung wird  
in der gleichen Weise wie bei der *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure vorge-  
nommen, also durch Waschen mit 5-n. Salzsäure und Herstellung des Py-  
ridinsalzes.

Die Oxy-phenylen-arsinsäure-stibinsäure ist ein schwach gefärbtes Pul-  
ver, in den Eigenschaften der *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure sehr ähnlich.

0.2513 g Sbst.: 11.95 ccm  $n_{10}^2$ -Jodlsg. und 0.0734 g  $As_2S_5$ . — 0.9975 g Sbst. verloren  
im evakuierten Exsiccator 0.1134 g.

$(C_6H_{12}O_9AsSb)_x$  (424.8).

Ber. Sb 28.67, As 17.65,  $H_2O$  (3 Mol.) 12.72. Gef. Sb 28.96, As 17.79,  $H_2O$  11.37.

<sup>21)</sup> Wie aus einer inzwischen erschienenen Notiz von Hans Lieb, B. 56, 1285  
[1923], hervorgeht, hat dieser die Verbindung auch beobachtet, aber mit  $As_2O_3$  keine  
Umsetzung zur Arsinsäure erzielt.

Die feste Substanz zeigt ebenfalls die oben beschriebene Verzögerung der Löslichkeit in Alkalien. Nur ist hier die Verzögerung vergleichsweise etwas geringer. Z. B. ergab sich für eine wie oben hergestellte 2-proz. Suspension (30 Stdn. alt) für 5 ccm bei 11° auf Zusatz von 1 ccm *n*-KOH eine Lösungszeit von 15 Sek., von 1 ccm *n*-LjOH 1 Min. 25 Sek. Auch das »Altern« zeigte sich hier. Bemerkenswert ist, daß die Phenolgruppe bei dieser Substanz nicht eine momentane Löslichkeit in Alkalien bewirkt.

In konz. Salzsäure löst sich die Substanz beim Stehen auf. Während jedoch die salzsaure Lösung der *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure sich unverändert längere Zeit hält, sogar erhitzt werden kann, ist diese Lösung empfindlicher. Setzt man zu der frisch hergestellten Lösung Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erhält man eine gelbe Fällung wie sonst bei Stibinsäuren. Hat die Lösung jedoch längere Zeit gestanden oder ist sie kurz erwärmt worden, so bekommt man mit Schwefelwasserstoff eine mehr oder weniger braunrot gefärbte Fällung; es hat Abspaltung von Antimon eingesetzt. Die frisch hergestellte salzsaure Lösung zeigt gegen Pyridin-Salzsäure ein analoges Verhalten wie die *p*-Phenylen-arsinsäure-stibinsäure: Rührt man in überschüssige Pyridin-Salzsäure ein, so erhält man eine sehr voluminöse Krystallisation; gibt man umgekehrt Pyridin-Salzsäure zur salzsauren Lösung, so ist die Fällung ölig.

#### Analytisches.

Zum Aufschluß für die As- und Sb-Bestimmung verwendete ich Salpeter-Schwefelsäure wie für die aromatischen Stibinsäuren. Die seinerzeit<sup>22)</sup> angegebenen Zusätze (NaCl und NaHSO<sub>4</sub>) können wegfallen, wenn man wie folgt verfährt: Die Substanz wird mit 15 ccm konz. Schwefelsäure und 1.5 ccm Salpetersäure der D. 1.49 <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. im Kjeldahl-Kolben (100 ccm) auf offener Flamme gekocht. Man läßt etwas erkalten, setzt zur Entfernung der Salpetersäure 2 g Ammoniumsulfat zu und köcht noch <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. Man läßt nun völlig erkalten, fügt 10 ccm Wasser hinzu, kühlt schnell wieder ab und fügt etwas 5-n. Salzsäure hinzu<sup>23)</sup>. Die Trennung des Arsens und Antimons kann nun entweder, nachdem man bei 0° Salzsäure (D. 1.19, 200 ccm) hinzugefügt hat, direkt in der üblichen Weise durch Ausfällen des Arsens als As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> erfolgen. Nach dem Abfiltrieren des Arsensulfids kann man das Filtrat auf ca. 150 ccm einkochen, 250 ccm Wasser hinzufügen und dann in der von Rohmer<sup>24)</sup> angegebenen Weise das Antimon mit SO<sub>2</sub> (zweckmäßig als Natriumsulfit zugegeben) reduzieren und titrimetrisch bestimmen. Meistens habe ich jedoch, was sich mir besser bewährt hat, die Trennung nach Strecker und Riedemann<sup>25)</sup> ausgeführt. Hierzu spült man die wie angegeben verd. Flüssigkeit aus dem Kjeldahl-Kolben mit eisgekühlter Salzsäure der D. 1.19 in einem 300-ccm-Kolben, füllt auf ca. 225 ccm auf und destilliert dann nach Zugabe von 1.5 g Bromkalium in der vorgeschriebenen Weise unter Zutropfen von Thionylchlorid<sup>26)</sup> das Arsen ab. Bei der Bestimmung des Antimons habe ich nicht nach Strecker und Riedemann verfahren, sondern den Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt, durch Auskochen im CO<sub>2</sub>-Strom von der schwefligen Säure befreit und das Antimon titrimetrisch bestimmt (bicarbonat-alkalisch mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Jodlösung).

<sup>22)</sup> A. 421, 245 [1920].

<sup>23)</sup> Um mitunter auftretende Abscheidungen beim nachfolgenden Abkühlen auf 0° zu verhindern.

<sup>24)</sup> B. 34, 1565 [1901]. <sup>25)</sup> B. 52, 1935 [1919].

<sup>26)</sup> Der Tropftrichter mündet zweckmäßig unter dem Flüssigkeitsspiegel, das Zutropfen wird durch gelinden Überdruck im Tropftrichter erleichtert.